



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 11 556 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 11 556.3
㉑ Anmeldetag: 2. 4. 94
㉒ Offenlegungstag: 5. 10. 95

㉓ Int. Cl.⁸:
C 08 F 232/04
C 08 F 220/04
C 08 F 222/02
C 08 F 222/04
C 08 F 220/08
C 09 J 11/08
// (C08F 232/04,
220:10)C08F 222:10,
4/32,C08D 145/00,
11/10,D08M 15/227,
15/263,C11D 3/37
(C09J 11/08,145:00)

DE 44 11 556 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Behr, Arno, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Ritter,
Wolfgang, Dr., 42781 Haan, DE; Handwerk,
Hans-Peter, 40589 Düsseldorf, DE; Pietsch, Oliver,
45481 Mülheim, DE

㉖ **Terpen-Copolymere**

㉗ Es werden Copolymere aus Terpenen ohne konjugierte Doppelbindungen und Vinyl-Verbindungen und/oder Dicarbonsäuren mit einer C-C-Doppelbindung sowie deren Derivate als Comonomere beschrieben. Sie werden vorzugsweise in einer radikalischen Massopolymerisation bei einer Temperatur von 100 bis 200°C innerhalb von 1 bis 10 Stunden hergestellt. Aufgrund der Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln werden besonders reine Copolymerisate erhalten. Sie eignen sich insbesondere als Tackifier.

DE 44 11 556 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 040/401

11/32

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Terpen-Copolymere, ihre Herstellung durch radikalische Polymerisation sowie ihre Verwendung.

Stand der Technik

Terpene werden üblicherweise kationisch homo- und copolymerisiert. Typische Katalysatoren für diese Polymerisationen sind:

Aluminiumtrichlorid,
Aluminiumtrichlorid/Antimontrichlorid-Gemische,
Ethylaluminiumdichlorid/Wasser-Gemische, Kaolinit oder feste Supersäuren.

Kationische Polymerisationen haben jedoch den großen Nachteil, daß sie bei niedrigen Temperaturen, in der Regel unter Kühlung, durchgeführt werden müssen. Diese Verfahrensweise ist in der Technik sehr aufwendig und kostenintensiv.

Radikalische Homo- und Copolymerisationen mit Terpenen sind ebenfalls beschrieben: Eur. Polym. J. 24 (5), 453-6, 1988.

Diese Reaktionen werden ausschließlich als Lösungspolymerisationen, z. B. in Tetrahydrofuran, Benzol, Dioxan oder Toluol, durchgeführt. Diese teilweise giftigen und cancerogenen Lösemittel müssen anschließend mit hohem technischen Aufwand entfernt werden. Eine Massepolymerisation wird nicht beschrieben. Es wird sogar ausdrücklich darauf hingewiesen (Eur. Polym. J. 24 (5), 453-6, 1988), daß eine Polymerisation ohne Lösemittel unvorteilhafterweise unter Explosionen abläuft und zu unlöslichen und damit nicht verwertbaren Polymeren führt. Wenn Hinweise auf eine Copolymerisation in Masse da sind, so betreffen sie Monomere, die leicht radikalisch homopolymerisierbar sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, das die genannten Nachteile der kationischen Polymerisation und der radikalischen Lösungspolymerisation nicht aufweist und zu brauchbaren Produkten führt.

Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäße Lösung besteht in der Bereitstellung von Copolymeren, enthaltend Monomer-Einheiten aus

- A) Terpenen ohne konjugierte Doppelbindung
- B) olefinisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen oder deren Anhydriden
- C) gewünschtenfalls anderen Vinylmonomeren.

Als Terpene werden beispielhaft eingesetzt: α -Pinen, β -Pinen, Terpinolen, Limonen (Dipenten), β -Terpinen, gamma-Terpinen, α -Thujen, Sabinen, delta³-Caren, Camphen, β -Cadinen, β -Caryophyllen, Cedren, α -Bisalbon, β -Bisalbon, gamma-Bisalbon, Zingiberen, Humulen, (α -Caryophyllen), α -Citronellol, Linalool, Geraniol, Nerol, Ipsenol, α -Terpineol, D-Terpinenol-(4), Dihydrocarveol, Nerolidol, Farnesol, α -Eudesmol, β -Eudesmol, Citral, D-Citronellal, Carvon, D-Pulegon, Piperiton, Carvenon, Bisabolen, β -Sellenen, α -Santalol, Vitamin A, Abietinsäure und Gemische dieser Verbindungen.

Bevorzugt sind Terpene mit internen Doppelbindun-

gen, insbesondere α -Pinen, Geraniol, Nerol, Citral und Citronellal. Von den Terpenen mit endständiger Doppelbindung seien Limonen/Dipenten, β -Pinen, Camphen und Linalool hervorgehoben.

- 5 Als Comonomer B werden olefinisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen oder deren Anhydride eingesetzt.

Als konkrete Beispiele seien genannt:

- Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Crotonsäure.

- 10 Vorzugsweise werden Dicarbonsäuren mit einer C—C-Doppelbindung und deren Derivate eingesetzt, insbesondere Maleinsäure sowie deren Derivate.

- Als Comonomere C werden Vinylmonomere eingesetzt. Als Beispiele seien genannt Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylether, Acrolein und Acrylnitril.

- Bevorzugt werden als Comonomer C Ester und/oder Halbester von olefinisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen eingesetzt, z. B. Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Maleinsäurehalbester und Diester, Fumarsäurehalbester und Diester, Itaconsäureester und Crotonsäureester.

- Auch Gemische dieser Verbindungen können eingesetzt werden.

- Die Alkoholreste der genannten Ester können sowohl kurzkettig (Methyl, Ethyl etc.) als auch langkettig (C₁₂—, C₁₆—, C₁₈-Fettester) aufgebaut sein.

- Bevorzugt werden Ester langkettiger Alkohole mit 6 bis 22 C-Atomen verwendet.

- Die Mengen an Monomereinheiten A, B und C im Copolymeren liegen bei

- 10—95, bevorzugt 10—50 Gew.% Monomereinheiten A,
5—90, bevorzugt 20—50 Gew.% Monomereinheiten B und
0—60, bevorzugt 40—50 Gew.% Monomereinheiten C,

- wobei die Summe aus A + B + C = 100 Gew.% beträgt.

- Die Polymerisation erfolgt radikalisch, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, also in Masse. Unter Lösungsmittel sind organische Flüssigkeiten zu verstehen, die das Terpen-Copolymere oder die Comonomeren bzw. Monomeren bei Raumtemperatur zu lösen vermögen.

- Als Radikalinitiatoren werden Azoverbindungen und vor allem organische Peroxide eingesetzt. Konkrete Stoffklassen und Verbindungen sind: Diacylperoxide, z. B. Dibenzoylperoxid und Laurylperoxid, Peroxidcarbonate, z. B. Di-n-butylperoxydicarbonat, Alkylperester, z. B. Butylperbenzoat und Tertiär-butyl-per-2-ethylhexanoat, Dialkylperoxide, z. B. Di-t-butylperoxid, Alkylhydroperoxide, z. B. Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid, Azoverbindungen, z. B. Azobis(isobutyronitril) und Azobis(ethylisobutyrat) sowie Gemische dieser Verbindungen.

Bevorzugt wird t-Butylperbenzoat verwendet.

- Das Polymerisationsverfahren kann z. B. nach folgenden Varianten durchgeführt werden:

- a) Das/Die Terpen(e) sowie gegebenenfalls ein Teil des/der Comonomeren werden im Reaktionsgefäß vorgelegt und das/die Comonomere(n) bzw. der restliche Anteil des/der Comonomeren sowie der/die Radikalinitiator(en) zudosiert.
b) Das/Die Comonomer(e) wird/werden vorgelegt und das/die Terpen(e) und der/die Radikalinitia-

tor(en) zudosiert.

c) Das/Die Terpen(e) und das/die Comonomer(e) werden gemeinsam vorgelegt und der/die Radikalinitiator(en) zudosiert.

Das Verfahren a) wird bevorzugt, wobei das Comonomere mit dem Initiator in dem Maße zu dem Terpen zugegeben wird, wie es in dem Copolymeren löslich ist.

Die Reaktionszeit (= Zudosierzeit) liegt im Bereich von 1 bis 10 Stunden, bevorzugt 4 bis 6 Stunden; gegebenenfalls kann noch 1 bis 20 Stunden eine Nachreaktion durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 100 bis 200°C, bevorzugt bei 120 bis 170°C und insbesondere bei 140 bis 160°C.

Das Reaktionsgefäß ist in der einfachsten Ausführung ein Glaskolben mit Rückflußbehälter und Tropftrichter; je nach Monomer kann eine Durchführung im Druckautoklaven erforderlich sein.

Die Konzentration der Terpene, Comonomeren und des Radikalinitiators können in breitem Umfang variiert werden. Die Initiatorkonzentration liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 2 bis 5 Gew.-%.

Da das Terpen bei der Polymerisation praktisch vollständig umgesetzt wird, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Copolymerisate dadurch aus, daß sie unmittelbar nach der Copolymerisation weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% an nicht umgesetztem Terpen enthalten. Der Gehalt an nicht umgesetztem Terpen wird gaschromatographisch bestimmt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisate können als Tackifier in Klebstoffen, in Lacken sowie als Druckfarbenbindemittel, Textilschlichtemittel, Builder und Härter Verwendung finden. Copolymere mit Estern, die einen länger-kettigen Alkoholrest gebunden haben, sind zur Hydrophobierung, z. B. von Schuh- und Bekleidungsleder, geeignet.

Beispiele

Beispiel 1

136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen und 19,6 g (= 0,2 Mol) Maleinsäureanhydrid werden in einem Reaktionskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern) vorgelegt. Der Inhalt des Kolbens wird auf 150°C erhitzt und über 4 Stunden parallel weitere 78,4 g (= 0,8 Mol) Maleinsäureanhydrid und 11,7 g Tertiärbutylperbenzoat (TBPB) und Rühren zugetropft. Aufgrund der exothermen Reaktion stellt sich eine Innentemperatur von 168°C ein. Die freigesetzte Wärmemenge wird durch Siedekühlung des α -Pinsens abgeführt. Schon nach ca. 30 min Reaktionszeit ist die Copolymerbildung zu beobachten; nach 4 Stunden enthält der Kolben ein hochviskoses Copolymer, das nur noch geringe Mengen nicht umgesetztes α -Pinen enthält. Zur Nachreaktion wird noch für weitere 2 Stunden erhitzt. Das Produkt ist rotgelb gefärbt und in Aceton und in Tetrahydrofuran löslich. Eine gelpermeationschromatographische Analyse (GPC) mit Polystyrol-Eichstandards ergibt einen α -Pinen-Restgehalt von 12,5% und ein unimodales Copolymer mit mittleren Molmassen von 600 (Zahlenmittel) und 1400 (Gewichtsmittel). Das Festprodukt hat einen Sinterbereich von 172 bis 180°C und einen Schmelzpunkt von 192°C (Bestimmung auf der Kofler-Bank).

Beispiel 2

Der Versuch in Beispiel 1 wurde in einem vergrößerten Reaktionsansatz wiederholt. Insgesamt werden 612 g (= 4,5 Mol) α -Pinen und 441 g (= 4,5 Mol) Maleinsäureanhydrid mit 52,6 Radikalinitiator Tertiärbutylperbenzoat umgesetzt. Das Produkt hat laut GPC Molmassen von 600 (Zahlenmittel) und 1100 (Gewichtsmittel). Der Restmonomergehalt beträgt 7%. Durch Anlegen von Vakuum (12 mbar) und durch Erhitzen auf 200°C kann der Restmonomergehalt auf 3% gesenkt werden. Die Sinter- und Schmelzpunkte sind identisch mit Beispiel 1.

Beispiel 3

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber eine geringere Menge an Maleinsäureanhydrid angeboten: 136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen werden mit 49 g (= 0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Nach der Gesamtreaktionszeit von 6 Stunden verbleiben 73,4 g nicht abgereagiertes α -Pinen. Es bilden sich 112 g Copolymer mit einem α -Pinen/Maleinsäureanhydrid-Verhältnis von 1 : 1,09. Das Produkt hat laut GPC Molmassen von 600 (Zahlenmittel) und 1500 (Gewichtsmittel). Der Sinterbereich liegt bei 140 bis 155°C, der Schmelzpunkt bei 190°C.

Beispiel 4

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber eine größere Menge an Maleinsäureanhydrid angeboten: 136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen werden mit 147 g (= 1,5 Mol) Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Nach der Gesamtreaktionszeit von 6 Stunden hat sich ein hartes, brüchiges Copolymerisat gebildet. Das Produkt hat laut GPC Molmassen von 650 (Zahlenmittel) und 1400 (Gewichtsmittel). Der Sinterbereich liegt bei 150 bis 160°C, der Schmelzpunkt bei 180°C.

Beispiel 5

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit veränderten Reaktionszeiten. 136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen werden mit 49 g (= 0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Die Zutropfzeit wurde auf 7 Stunden verlängert, die Nachreaktionszeit auf 16 Stunden. 66,5 g α -Pinen reagieren nicht ab und werden nach der Reaktion wieder zurückgewonnen. Es bilden sich 118 g Copolymer mit dem Verhältnis α -Pinen/Maleinsäureanhydrid von 1 : 0,98. Die Molmassen betragen 650 (Zahlenmittel) und 1200 (Gewichtsmittel). Der Sinterbereich liegt bei 140 bis 150°C, der Schmelzpunkt bei 180°C.

Beispiel 6

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit der Terpenverbindung β -Pinen. Bei der 1 : 1-Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid entsteht ein brüchiges Festprodukt mit den Molmassen 1000 (M_n) und 3800 (M_g). Der Sinterbereich liegt bei 140 bis 150°C, der Schmelzpunkt bei 190°C.

Beispiel 7

Der Versuch wurde wie in Beispiel 6 durchgeführt, aber mit einem Verhältnis von β -Pinen zu Maleinsäure-

anhydrid von 1 : 1,5. Es entsteht ein Copolymer mit den Molmassen 950 (M_n) und 3300 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 140 bis 160°C, der Schmelzpunkt bei 170°C.

Beispiel 8

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit der Terpenverbindung Myrcen. Es entsteht ein Copolymer mit den Molmassen 850 (M_n) und 9300 (M_G).

Beispiel 9

Der Versuch entspricht dem Ansatz von Beispiel 8, aber eine andere Verfahrensvariante wurde erprobt. 136 g (= 1,0 Mol) Myrcen und 98 g (= 1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid wurden vorgelegt, auf 160°C erhitzt und der Radikalinitiator Tertiärbutylperbenzoat (11,8 g) während 4 Stunden zugetropft. Anschließend wurde 2 Stunden nachreagiert. Es entsteht ein Copolymer mit den Molmassen 600 (M_n) und 2300 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 40 bis 50°C, der Schmelzpunkt bei 80°C.

Beispiel 10

Der Versuch entspricht dem Ansatz von Beispiel 8, aber eine weitere Verfahrensvariante wurde erprobt. 98 g (= 1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid wurden bei ca. 160°C vorgelegt und ein Gemisch aus 136 g (= 1,0 Mol) Myrcen und 11,8 g Tertiärbutylperbenzoat zugetropft. Das Copolymer hat Molmassen von 600 (M_n) und 2600 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 30 bis 50°C, der Schmelzpunkt bei ca. 60°C.

Beispiel 11

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber als Comonomer Acrylsäure eingesetzt. 136 g (= 1,0 Mol) und 72 g (= 1,0 Mol) Acrylsäure wurden bei 140°C mit dem Radikalinitiator Tertiärbutylper-2-ethylhexanoat zur Reaktion gebracht. Nach der Reaktion verbleiben 50,2 g nicht abreagiertes α -Pinen. Das Molverhältnis von α -Pinen zu Acrylsäure im Copolymeren beträgt 1 : 1,6. Das Copolymer hat Molmassen von 800 (M_n) und 3400 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 120 bis 130°C, der Schmelzpunkt bei 180°C.

Beispiel 12

Der Versuch wurde wie in Beispiel 11 durchgeführt, aber eine größere Menge α -Pinen angeboten: 272 g (= 2,0 Mol) α -Pinen wurden mit 72 g (= 1,0 Mol) Acrylsäure zur Reaktion gebracht.

Nach der Reaktion von 4 Stunden (+ 2 Stunden Nachreaktion) bei 140°C verblieben 205 g nicht abreagiertes α -Pinen. Das Molverhältnis von α -Pinen zu Acrylsäure im Copolymeren beträgt 1 : 2,0. Das Copolymer hat Molmassen von 1000 (M_n) und 3000 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 120 bis 130°C, der Schmelzbereich bei 150 bis 160°C.

Beispiel 13

Der Versuch wurde wie in Beispiel 11 durchgeführt, aber als Initiator 5 Gew.-% Tertiärbutylperbenzoat eingesetzt. Es bildet sich ein Copolymer mit Molmassen von 950 (M_n) und 3800 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 120 bis 130°C, der Schmelzpunkt bei 150 bis 160°C.

Beispiel 14

Der Versuch wurde wie in Beispiel 11 durchgeführt, aber bei einer verringerten Reaktionstemperatur von 130°C. Nach der Reaktion verbleiben 116 g nicht reagiertes α -Pinen. Das Copolymer hat Molmassen von 850 (M_n) und 2500 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 120 bis 130°C, der Schmelzpunkt bei 150°C.

Beispiel 15

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit der Terpenverbindung Limonen. Es bildet sich ein Copolymer mit Molmassen von 750 (M_n) und 2300 (M_G).

Beispiel 16

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit dem Comonomeren Methacrylsäure (86,1 g = 1,0 Mol). Es verbleiben 38,7 g nicht abreagiertes α -Pinen. Das Molverhältnis von α -Pinen zu Methacrylsäure im Copolymeren beträgt 1 : 1,4. Das Copolymer hat Molmassen von 750 (M_n) und 2000 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 130 bis 150°C, der Schmelzpunkt bei 170°C.

Beispiel 17

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit dem Comonomeren Methylmethacrylat 136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen werden mit 100 g (= 1,0 Mol) Methylmethacrylat umgesetzt; als Radikalinitiator dienen 11,8 g Tertiärbutylper-2-ethylhexanoat. Nach 4 Stunden Reaktionszeit und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 125°C verbleiben 87 g nicht umgesetztes Methylmethacrylat. Das Molverhältnis α -Pinen zu Methylmethacrylat im Copolymeren beträgt 1 : 2,8. Das Copolymer hat Molmassen von 700 (M_n) und 2400 (M_G). Der Schmelzbereich liegt bei 60 bis 70°C.

Beispiel 18

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit dem Comonomeren Lorol C₈₋₁₈-Acrylat (256 g = 1,0 Mol). Es bildet sich eine polymere Flüssigkeit. Das GPC zeigt einen Restmonomergehalt von 24% an; die Molmassen betragen 700 (M_n) und 2800 (M_G).

Beispiel 19

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit dem Comonomeren Lorol C₁₈-Methacrylat (340 g = 1,0 Mol). Es bildet sich eine polymere viskose Flüssigkeit. Das GPC zeigt einen Restmonomergehalt von 19% an; die Molmassen betragen 700 (M_n) und 2000 (M_G).

Beispiel 20

In einem Reaktionskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und drei Tropftrichtern) werden 260,55 g C 16/C 18-Fettcrotonat, 52,1 g α -Pinen und 83,3 g Maleinsäureanhydrid vorgelegt. Der Inhalt des Kolbens wird auf ca. 160°C erhitzt und parallel über vier Stunden aus den drei Tropftrichtern folgende Substanzen zugefroft:

- ein Gemisch aus 260,6 g C 16/C 18-Fettcrotonat(FC) und 52,1 g Pinen
- 333,0 g Maleinsäureanhydrid (MAH)
- 52,1 g TBPB als Initiator (= 5 Gew.-%)

Diese Variante entspricht einer Monomer-Endzusammensetzung von 50% FC, 40% MAH und 10% Pinen.

Anschließend wird bei 158°C über 2 h eine Nachreaktion durchgeführt. Nach dem Abkühlen wird ein Teil als polymere Originalsubstanz entnommen und analysiert; der Rest wird durch Zusatz von Wasser und Natronlauge in eine wäßrige Dispersion mit dem pH von 7,1 und dem Feststoffanteil von 26,3% überführt.

Die Analytik des Polymeren ergibt Restmonomergehalte von 30,9 % Fettcrotonat, 11,2% MAH und 0% Pinen. Die mittleren Molgewichte, per Gelpermeationschromatographie bestimmt, liegen bei einem Zahlenmittel von 600 und einem Gewichtmittel von 1700.

Beispiel 21

Der Ansatz erfolgt wie in Beispiel 20, diesmal aber mit einer veränderten Monomer-Zusammensetzung. Die Monomerverteilung beträgt 50 Gew.-% C16/C18-Fettcrotonat, 30 Gew.-% MAH und 20 Gew.-% Pinen. Nach vierstündigem Zutropfen und zweistündiger Nachreaktionszeit im Temperaturbereich von 158–164°C wird eine homogene Schmelze erhalten, die in Aceton gut löslich ist. Das Polymer hat einen Schmelzbereich von 140 bis 150°C. Die GPC-Analytik ergibt eine unimodale Verteilung mit den mittleren Molmassen (M_n) = 700 und (M_G) = 1600.

Beispiel 22

Der Ansatz erfolgte wie in Beispiel 20, aber mit der Monomerverteilung von 67,5 Gew.-% C16/C18-Fettcrotonat, 25,5 Gew.-% MAH und 7,0 Gew.-% Pinen. Das Produkt ist nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur homogen und hochviskos und hat einen Schmelzbereich um 100°C. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 750 und ein (M_G) von 1750.

Beispiel 23

Der Ansatz erfolgte wie in Beispiel 20, aber mit der Monomerverteilung von 24 Gew.-% C16/C18-Fettcrotonat, 36 Gew.-% MAH und 40 Gew.-% Pinen. Das Terpolymer hat einen Sinterbereich um 130°C. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 600 und ein (M_G) von 1050.

Beispiel 24

Der Ansatz erfolgte wie in Beispiel 20 mit gleicher Monomer-Zusammensetzung von FC/MAH/Pinen = 50 : 40 : 10 Gew.-%. Verändert wurde die Semi-Batch-Zutropfmethode: Im Kolben vorgelegt wurden 521,1 g FC, 104,2 g Pinen und 83,3 g MAH. Zutropft wurden aus zwei Tropftrichtern das restliche aufgeschmolzene MAH (333,0 g) und der Initiator TBPB (52,1 g). Es bildet sich ein Terpolymer mit einem Restmonomergehalt von 37,8 Gew.-% Fettcrotonat, 14,1 Gew.-% MAH und 0,05 Gew.-% Pinen. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 550 und ein (M_G) von 1150.

Beispiel 25

Der Ansatz erfolgt wie in den Beispielen 20 und 24,

aber mit erneut veränderter Semibatch-Zutropfmethode: Im Kolben vorgelegt werden 521,1 g FC und 83,4 g MAH. Zutropft werden aus drei Tropftrichtern 104,2 g Pinen, 333 g MAH und der Initiator TBPB (52,1 g). Es bildet sich ein Terpolymer mit Restmonomergehalten von 34,9 Gew.-% FC, 14,2 Gew.-% MAH und 0,8 Gew.-% Pinen. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) und 500 von ein (M_G) von 1200.

Beispiel 26

Der Ansatz erfolgte wie in Beispiel 25, aber mit einem veränderten Temperaturprofil. Die Reaktion wurde bei 130°C gestartet, innerhalb von 0,5 h auf 140°C erwärmt und nach der Dosierung von Pinen und MAH noch 2 h auf 156–160°C erhitzt (Nachreaktion). Es bildet sich ein Terpolymer mit Restgehalten von 23,6 Gew.-% FC, 12,6 Gew.-% MAH und 0,7 Gew.-% Pinen. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 700 und ein (M_G) von 2050.

Beispiel 27

In diesem Beispiel wird die Terpolymerisation von Pinen, Maleinsäureanhydrid und C16/C18-Fettacrylat beschrieben. In einer Apparatur analog Beispiel 20 werden 104,2 g Pinen, 104,2 g C16/C18-Fettacrylat und 83,3 g MAH vorgelegt und auf 148°C erwärmt. Aus drei Tropftrichtern werden über 4 h hinweg 416,9 g weiteres C16/C18-Fettacrylat, 333,0 g MAH und 52,1 g TBPB als Initiator zugetropft. Anschließend erfolgt noch eine Nachreaktion von 2 h bei 146 bis 151°C. Dieser Ansatz entspricht einer Gesamtzusammensetzung des Terpolymeren von 50 Gew.-% Fettacrylat, 40 Gew.-% MAH und 10 Gew.-% Pinen. Es bildet sich ein Terpolymer mit den Restmonomergehalten von 3,8 Gew.-% Fettacrylat, 2,4 Gew.-% MAH und 0,1 Gew.-% Pinen. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 1200 und ein (M_G) von 4700. Das Produkt konnte ohne Zusatz von Emulgatoren durch Neutralisation mit wäßriger Natronlauge in eine Dispersion mit dem Feststoffgehalt von 36,1% und einem pH von 7,2 überführt werden.

Beispiel 28

Der Ansatz erfolgte wie in Beispiel 27, aber mit der veränderten Gesamtzusammensetzung von 40 Gew.-% Fettacrylat, 40 Gew.-% MAH und 20% Pinen. Das gebildete Terpolymer enthält noch 2,4 Gew.-% Fettacrylate, 1,3 Gew.-% NAH und 0,1 Gew.-% Pinen. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 1000 und ein (M_G) von 2900.

Beispiel 29

Der Ansatz erfolgt analog den Beispielen 27 und 28, aber mit der veränderten Gesamtzusammensetzung 30 Gew.-% Fettacrylat, 40 Gew.-% NAH und 30 Gew.-% Pinen. Das gebildete Terpolymer enthält noch 1,5 Gew.-% Fettacrylat und 0,8 Gew.-% Pinen; NAH ist nicht mehr analytisch nachzuweisen. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 900 und ein (M_G) von 2100. Eine wäßrige Dispersion dieses Produktes (Feststoffgehalt = 37,8%, pH = 7,1) erweist sich als stabil.

Beispiel 30

In diesem Beispiel wird die Terpolymerisation von Pinen, Maleinsäureanhydrid und C16/C18-Fettmetha-

crylat beschrieben. In einer Apparatur analog Beispiel 20 werden 77,6 g Fettmethacrylat, 77,6 g NAH und 194,0 g Pinen vorgelegt und auf 153°C erwärmt. Aus drei Tropftrichtern werden gleichzeitig 310,4 g weiteres Fettmethacrylat, 310,4 g weiteres MAH und 45,8 g TBPB als Initiator über 4 h zugetropft und daran anschließend noch 2 h bei 156–160°C eine Nachreaktion durchgeführt. Dieser Ansatz entspricht einer Gesamtzusammensetzung von 40 Gew.-% Fettmethacrylat, 40 Gew.-% NAH und 20 Gew.-% Pinen. Es bildet sich ein Terpolymer mit den Restmonomergehalten von 0,2 Gew.-% Fettmethacrylat und 1,1 Gew.-% MAH. Pinenreste sind analytisch nicht nachweisbar. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 1000 und ein (M_G) von 7200. Das Produkt ist durch Zusatz wäßriger NaOH dispergierbar.

Beispiel 31

In diesem Beispiel wird die Terpolymerisation von Limonen, C 16/18-Fettcrotonat und Maleinsäureanhydrid beschrieben. Vorgelegt werden 550 g Fettcrotonat und 88 g NAH; zugetropft werden aus drei Tropftrichtern weitere 352 g NAH, 110 g Limonen und der Initiator TBPB (55 g) über 4 h bei 160°C (Nachreaktionszeit: 2 h). Dieser Ansatz entspricht einer Gesamtzusammensetzung von 50 Gew.-% Fettcrotonat, 40 Gew.-% NAH und 10 Gew.-% Limonen. Es bildet sich ein Terpolymer mit Restgehalten von 16,7 g Fettcrotonat und 4 Gew.-% NAH. Restliches Limonen ist nicht nachweisbar. Die GPC-Analytik ergibt ein (M_n) von 700 und ein (M_G) von 2100.

Beispiel 32

In diesem Beispiel wird die Terpolymerisation von C16/C18-Fettacrylat, Acrylsäure und Pinen beschrieben. Die Polymerisation wurde als Lösungspolymerisation in Xylol durchgeführt. In einer Reaktionsapparatur mit Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern werden 10 g Pinen, 40 g Acrylsäure, 50 g Fettacrylat und 100 g Xylol vorgelegt. Aus einem Tropftrichter werden die restlichen Monomere (90 g Pinen, 360 g Acrylsäure und 450 g Fettacrylat in 900 g Xylol) zugetropft, aus dem zweiten Tropftrichter der Initiator TBPB (50 g). Die Zudosierung erfolgt über 4 h bei 135–138°C; anschließend erfolgt eine Nachreaktion von 2 h bei 134°C. Dieser Ansatz entspricht einer Gesamtzusammensetzung von 50 Gew.-% Fettacrylate, 40 Gew.-% Acrylsäure und 10 Gew.-% Pinen. Es bildet sich ein Terpolymer mit den Restmonomergehalten von 2,5 Gew.-% Fettacrylat, weniger als 0,02 Gew.-% Acrylsäure und 0,09 Gew.-% Pinen. Die GPC-Analytik ergibt eine unimodale Verteilung mit den Molmassen 2700 (M_n) und 9600 (M_G). Das Terpolymer kann durch Zusatz wäßriger Natronlauge in eine stabile Dispersion überführt werden.

Patentansprüche

1. Copolymere, enthaltend Monomer-Einheiten aus
 - A) Terpenen ohne konjugierte Doppelbindung
 - B) olefinisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen oder deren Anhydriden
 - C) gewünschtenfalls anderen Vinylmonomeren.
2. Copolymere, bestehend aus

10–95, bevorzugt 10–50 Gew.-% Monomereinheiten A,
 5–90, bevorzugt 20–50 Gew.-% Monomereinheiten B,
 0–60, bevorzugt 40–50 Gew.-% Monomereinheiten C,
 wobei die Summe aus A + B + C = 100 Gew.-% ist.

3. Copolymere nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomer-Einheiten A Terpene mit interner Doppelbindung darstellen.
4. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomer-Einheiten B Acrylsäure, Methacrylsäure und insbesondere Maleinsäure sowie deren Derivate darstellen.
5. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomer-Einheiten C Ester und/oder Halbester von olefinisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen darstellen.
6. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 durch radikalische Polymerisation, insbesondere mit organischen Peroxiden als Radikalbildner, und zwar in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomeren-Gemisch.
7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine Reaktionstemperatur von 100 bis 200°C.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, gekennzeichnet durch die Zugabe des Comonomeren mit dem Initiator zu dem Terpen, das einen Teil des Comonomeren erhalten kann, in dem Maße, wie es in dem Terpen-Copolymeren löslich ist.
9. Verfahren nach Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Masse durchgeführt wird, also ohne Zusatz eines Lösungsmittels während der Polymerisation.
10. Verwendung der Copolymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 als Tackifier für Klebstoffe.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.